Bulletin of Aichi Univ. of Education, 61（Art, Health and Physical Education, Home Economics, Technology and Creative Arts）, pp. 49 − 57, March, 2012

高周波スパッタリングによる ZnO薄膜作製における投入電力の効果

清水 秀己* 森下 拓哉**

*技術教育講座
**春日井市立柏原中学校

Effects of Incident Power on Formation of Zinc Oxide Films by RF Sputtering

Hideki SHIMIZU* and Takuya MORISHITA**

*Department of Technology Education, Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan
**Kasugai City Kashihara Junior High School, Kasugai, Aichi 486-0913, Japan

1. はじめに

近年，ZnOは光電子デバイス材料として，また薄膜トランジスタや透明導電性薄膜の応用にも期待され，多くの研究者により各種の方法によるZnO薄膜の作製に関する研究が行われてきた。

我々の研究室では比較的簡単，安全，かつ低温で大面積薄膜作製の可能な高周波スパッタリング装置を用いて，良質なZnO薄膜を作製するための基礎的データの取得を目指している。

これまでの研究で，AOSP（ターゲット:Zn　スパッタリングガス：Ar-O_2）とASP（ターゲット：ZnO　スパッタリングガス：Ar）の2種類のスパッタリング方法を用い[1, 2]，スパッタリングガス圧力，基板温度，Alドーピング割合，基板設置距離を変化しながら薄膜に与える影響を調べてきた。

今まで高周波投入電力100W一定としてきたが，この投入電力100Wにした確固たる理由が有るわけでなく，使用している高周波スパッタリング装置が高周波投入電力を無理なく安定して投入する電力が100Wであったという理由からである。そこで，今回，投入電力を25W，50W，100W，200W，300Wと変化させることにより，投入電力がZnO薄膜に与える影響を調べた。過去の試料と比較検討するノンドーピングの試料以外に抵抗率の変化が顕著に確認されたAlドーピング割合0.4%～1.7%の試料も作成し，投入電力に対するドーピング効果の違いも調べ，検討した結果を報告する。

2. 実験方法

ASP法は，ZnO焼結体(純度99.999%，直径100mmφ，厚さ3mm）ディスクをスパッタリングターゲットとして用い，純アルゴン（Ar）でスパッタリングし，ZnO薄膜を得るものである。

今回は，投入電力を25W，50W，200W，300Wとし，純度99.999%の多結晶ZnO（直径100mmφ，厚さ3mm）ディスクにAl（純度99.99%，5mm × 5mmサイズ）を所定の枚数，導電性粘着材で貼り付けたディスクをスパッタリングターゲットとして用い，純アルゴン(Ar)でスパッタリングした。

前年度の100W-30分で作製した薄膜と同程度の膜厚を作製し比較するために，スパッタリング時間を25W-120分，50W-60分，200W-15分，300W-10分とし，実験条件をスパッタリングガス圧力4mmTorr，基板温度300℃，基板台の中心から1cm，3cm，5cmと距離を変化させて薄膜作製を行った。実験手順及び実験方法は過去の報告に詳細に示す[3, 4]。

試料の分析には，透過電子顕微鏡[5](TEM: JEM2100)，偏光解析（エリプソメトリ），X線回折（XRD）を使用した。試料の結晶構造の評価は，TEM像，制限視野電子線回折(SAED)像，XRDにより行い，膜厚及び光学定数の導出は偏光解析法(エリプソメトリ法)によって行った。また，サンプルを設置するときに使った石英ガラスをキセノンランプで照射し，洗浄直後の石英ガラスと堆積直後の石英ガラスとの光透過特性から試料の光透過特性と光吸収特性を調べた。抵抗率はVan der Pau法によってホール効果測定装置HL5500PCM（Bio-Rad Laboratories）により測定した。

3. 実験結果および検討

3-1 結晶構造

3-1-1 透過電子顕微鏡（TEM）像

Fig. 1に試料の断面を透過電子顕微鏡で観察した断面透過電子顕微鏡（XTEM）像を示す。ここでは，投入電力による膜の構造変化を見るために，小投入電力（25W），中投入電力（100W），大投入電力（300W）に対する結果を示した。ターゲットのほぼ中心にあたる基板の中心から1cmの距離（ds=1cm）に置かれた試料に関して，小中投入電力において膜構造になっているが，大投入電力になるとドロップレットと呼ばれるようなピラミッド状の結晶が成長している。よく観察するとそのピラミッド状の結晶とSi基板の間に薄い層（～30nm）が確認できる。大雑把な表現を用いれば，小中投入電力では，膜構造になっているが，大投入電力では膜構造になっていない。中投入電力に関して，明らかに基板に対して垂直に柱が伸びるような柱状構造を示している。また，Si基板との界面に酸化膜層（～15nm）が観察される。小投入電力に関しては，中投入電力ほど明確ではないが同様に柱状構造を示している。また，Si基板との界面に酸化膜層が存在しているが中投入電力より薄いことが観察される。なお，投入電力100Wで30分間堆積した膜の厚さと同じ膜厚になるように，堆積速度が投入電力に単純に比例すると仮定して，各投入電力における堆積時間を決定している。その仮定から考えるとds=1cmにおいては，その仮定は正しくないことが示された。膜の表面粗さに関しては，大投入電力になるほど大きくなることが観察される。

結晶構造を概観すれば，ds=1cmに関しては大投入電力を除けば，概ね基板に対して垂直に成長する柱状構造であり，一方，ds=5cmに関しては投入電力に殆ど依存せず，若干柱状構造を示すもののその成長方向は一定していない。それを顕著に示す代表的な結果として，d=1cmとds=5cmにおける高分解能断面透過電子顕微鏡（HRXTEM）像をFig. 2に示す。Fig. 2aはFig. 1におけるds=1cmの柱状構造に見える部分におけるHRXTEM像である。Si基板に対して平行なフリンジが観測される。そのフリンジの間隔は図の中に挿入した拡大写真のスケールに示してある0.5nmである。これはZnOの格子定数（c=0.52nm）に対応しており，ZnOがc軸に沿って成長していることを示す。また，フリンジが10間隔程度で濃い暗ラインのコントラストが観測される。これは積層欠陥を示していると考えられる。一方，Fig. 2bはFig. 1におけるds=5cmの結晶粒と考えられる部分におけるHRXTEM像である。多くのフリンジが観察されるが，フリンジの間隔も種々あり，ZnOのc軸の格子定数に対応するフリンジは基板とは垂直な方向に並んでおり，これらからもd=5cmにおけるZnO薄膜は配向性の弱い結晶であることが明らかである。

3-1-2 制限視野電子回折（SAED）パターン

Fig. 3にノンドーピング試料のds=1cmとds=5cmでの投入電力に対するSAEDパターンを示す。

d=1cmに関して，300Wにおける試料のSAEDパターンはスポットパターンを示し，ZnO単結晶パターンと一致する。しかしながらスポットが若干拡散しており，完璧な単結晶ではなく，単結晶に近い結晶である。200Wにおける試料のSAEDパターンは多結晶リングを示している。リングが離散して配向性のようにみえるが，Fig. 1における300Wの試料のように非常に薄い膜を形成している。制限視野絞りをかなり絞っているため，リングが離散して見える。100Wにおける試料のSAEDパターンはスポットパターンで単結晶に見えるが，配向性のリングパターンも観察され，配向性の強い単結晶に近い結晶である。50W，25Wにおける試料のSAEDパターンはともに配向性リングパターンを示し，c軸に強い配向性を示す多結晶である。

ds=5cmに関して，Fig. 1のXTEM像から全ての投入電力における試料の膜厚は同程度で薄く，SAEDパターンを撮るためかなり小さな制限視野絞りを入れているため，情報量が少なくリングパターンが離散的になり配向性のように見えるが，全ての投入電力に対してds=5cmに関する膜は，多結晶Zn0薄膜である。尚，100Wにおけるにおける試料の強いスポットは基板であるSiからのスポットである。

3-2 堆積速度

Fig. 4に投入電力に対する膜の堆積速度を示す。これらの堆積速度は実験条件で述べたように投入電力100Wで堆積した膜厚と同じになるように，堆積速度が投入電力に比例すると仮定し，膜の堆積時間を投入電力ごとに変化させた。よって，ここに示す堆積速度は膜厚を堆積時間で割った平均堆積速度である。

3-2-1 基板距離設置距離1cmの堆積速度

Fig. 4aはds=1cmにおける投入電力に対する堆積速度の変化を示す。ノンドーピングの試料，Alドーピング0.4%から1.7%の試料に対して，100Wまではほぼ直線的に変化しており，100Wまでは堆積速度は投入電力に比例すると考えることができる。しかしながらXTEMの結果からも分かるように，200W，300Wの大投入電力においては，膜として評価することができず，図に示された堆積速度は堆積物の厚さの平均値を堆積時間で除したもので一応の目安である。

投入電力の大投入電力領域では逆スパッタリングが起こり，堆積膜の弱い部分(不安定部分)が削られていることが考えられる。その結果が，300Wの試料におけ

るXTEM像に示すピラミッド状の堆積物を形成する。

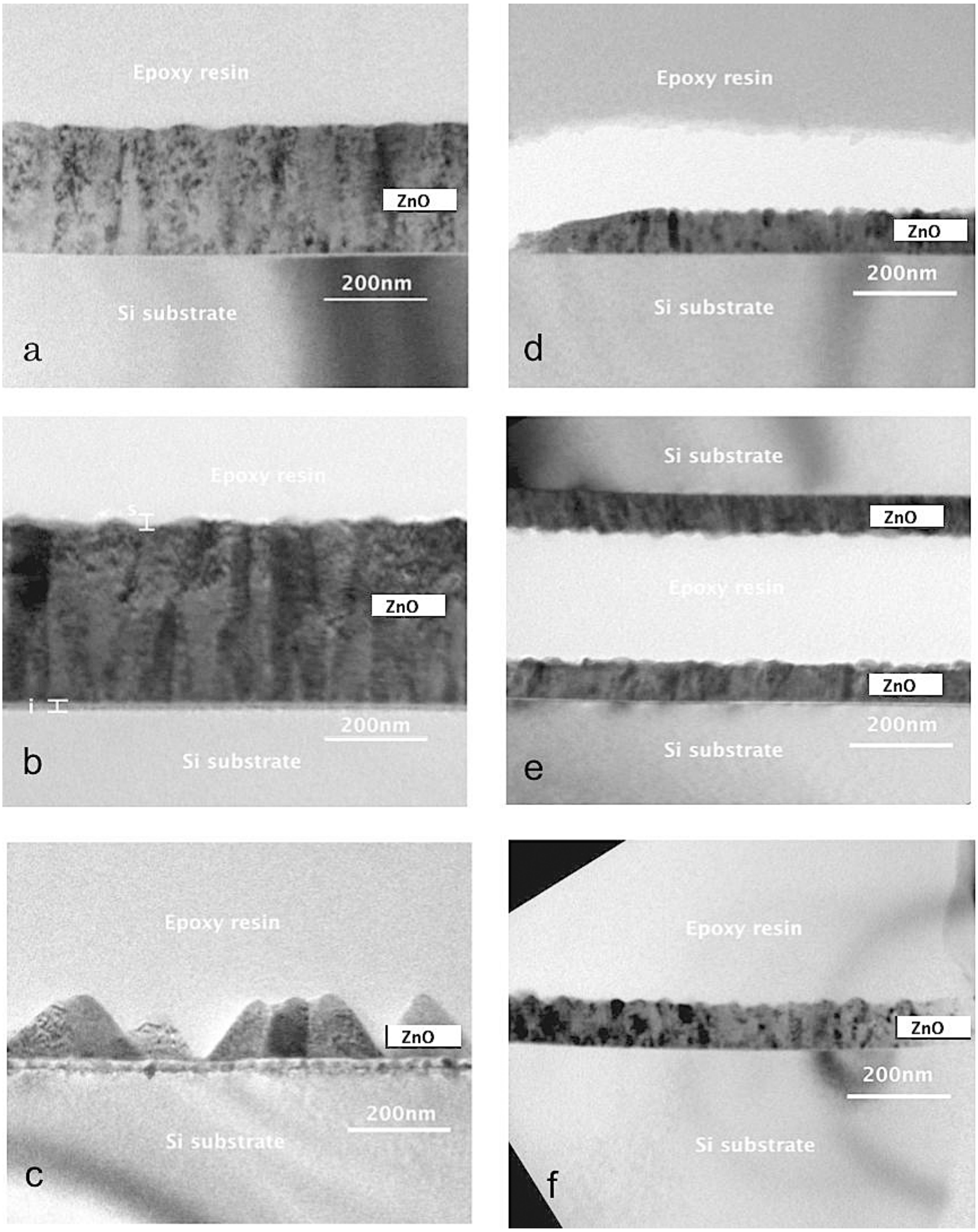


Fig. 1 Cross-sectional TEM images of non-doping ZnO films deposited on Si substrate at different RF-incident power and distance from center position (ds) of (a) 25W and ds=1cm, (b) 100W and ds=1cm, (c) 300W and ds=1cm, (d) 25W and ds=5cm, (e) 100W and ds=5cm, (f) 300W and ds=5cm, respectively.

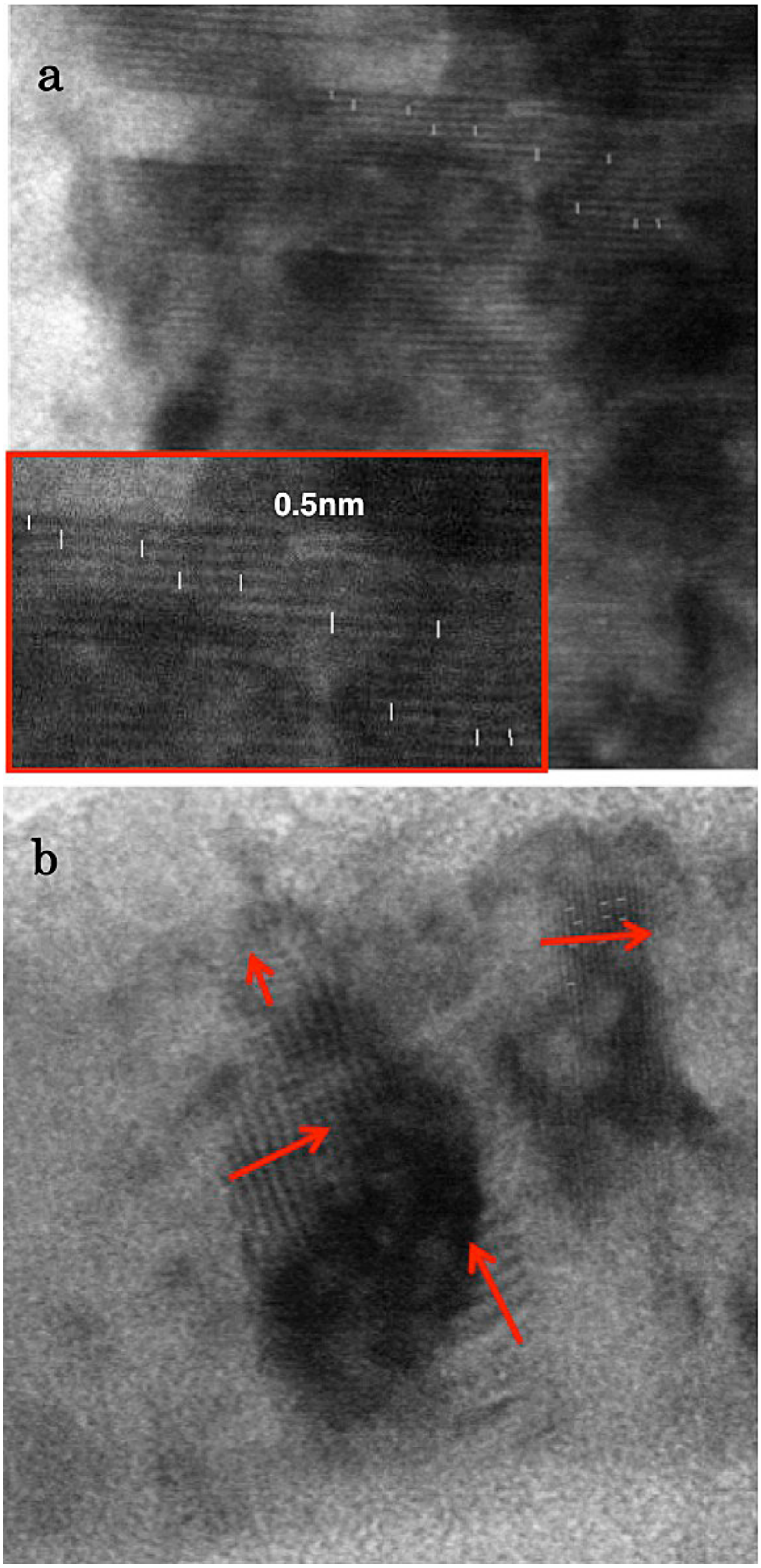


Fig. 2 Cross-sectional High Resolution TEM images of ZnO films deposited on Si substrate at the distance from center position (ds) of (a) ds=1cm and (b) ds=5cm.

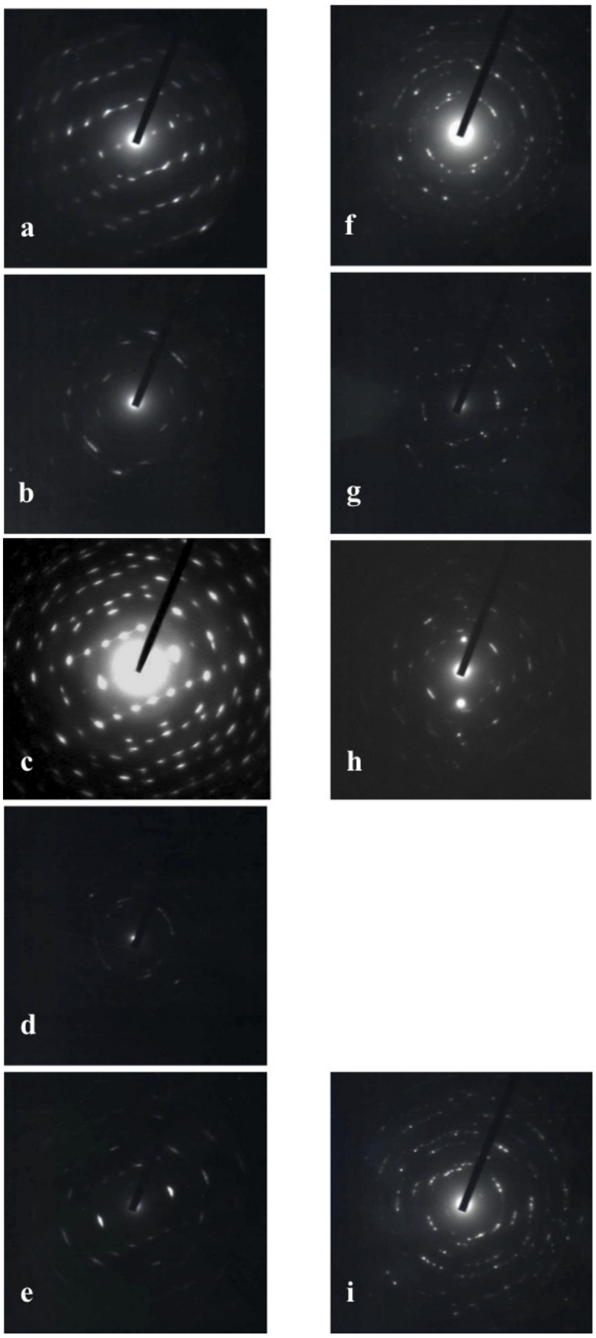


Fig. 3 Selected area electron diffraction (SAED) pattern of non-doping ZnO films deposited on Si substrate at different RF-incident power and distance from center position (ds) of (a) 300W and ds=1cm, (b) 200W and ds=1cm, (c) 100W and ds=1cm, (d) 50W and ds=1cm, (e) 25W and ds=1cm, (f) 300W and ds=5cm, (g) 200W and ds=5cm, (h) 100W and ds=5cm, (i) 25W and ds=5cm, respectively.

3-2-2　基板距離設置距離5cmの堆積速度

Fig. 4bはds=5cmにおける投入電力に対する堆積速度の変化を示す。ノンドーピングの試料，Alドーピング0.4%から1.7%の試料に対して，300Wまで直線的な関係を示し，ds=5cmにおける堆積速度は投入電力に比例すると考えることができる。すなわち，逆スパッタリング等の影響を全くうけていないと考えられる。

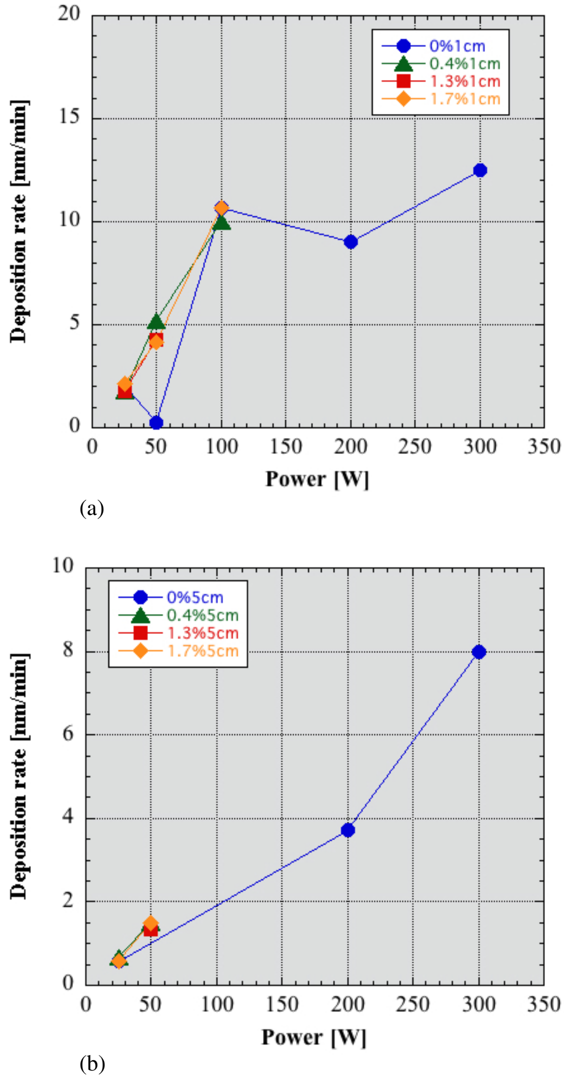


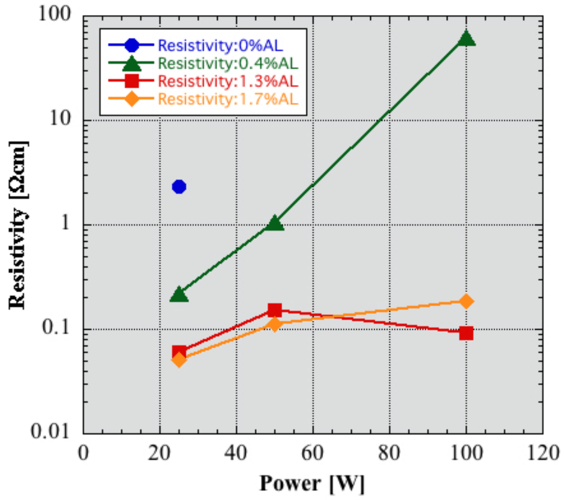
Fig. 4 Changes of the deposition rate of the films deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

3-3　電気的特性

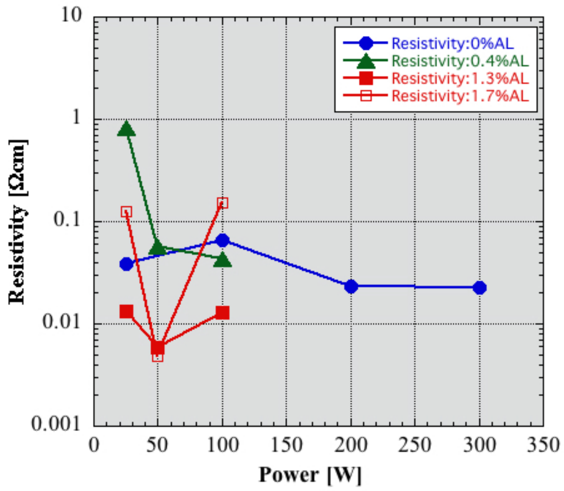
3-3-1　抵抗率

投入電力に対する膜の抵抗率の変化をFig. 5に示す。Fig. 5aはds=1cmにおける投入電力に対する抵抗率の変化を示す。ノンドーピング（0%Al）試料に関しては，測定不可能なほど抵抗率が高く，25Wで堆積した膜だけが抵抗率を測定できた。一方，ドーピング試料（0.4%～1.7%）は測定可能であった。0.4%Alドーピング試料だけが強く投入電力に依存しており，1.3%Al，1.7%Alドーピング試料に関しては殆ど投入電力に対して変化なく，また有意差もなく，1.3%以上のドーピングは必要がないと考えることができる。

Fig. 5bはds=5cmにおける投入電力に対する抵抗率の変化を示す。大投入電力投入まで堆積するため，ノ



(a)



(b)

Fig. 5 Changes of the resistivity of the film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

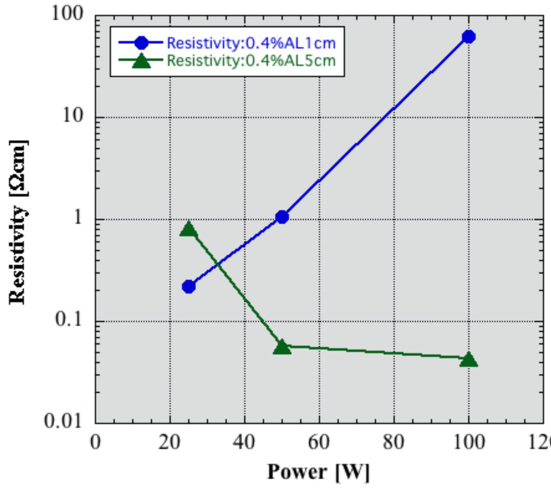


Fig. 6 Changes of the resistivity of 0.4% Al-doping film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

ンドーピング試料300Wまでの変化を示している。ノンドーピング試料は殆ど投入電力に対して抵抗率の変化がなく，投入電力に依存しないと考えることができる。ドーピング試料に関しては，0.4%Alドーピング試料だけが投入電力とともに抵抗率が低下するがそれ以上の%Alドーピング試料に対しては有意差がないと考えられる。

投入電力の抵抗率に与える影響を明確にするために，ノンドーピングでは抵抗率が高すぎて測定不能であるが，0.4%Alドーピング試料であれば結晶性もノンドーピングと変わらず，抵抗率が測定可能であるため，0.4%Alドーピング試料の投入電力に対する変化をFig. 6に示す。ds=1cmにおける試料の抵抗率は投入電力の増加とともに大きく増加し，ds=5cmにおける試料の抵抗率は投入電力の増加とともに低下する。両者は投入電力に対して全く逆の依存を示す。

3-3-2 移動度

投入電力に対する膜の移動度の変化をFig. 7に示す。Fig. 7aはds=1cmにおける投入電力に対する移動度の変化を示す。ノンドーピング（0%Al）試料に関しては，測定不可能なほど抵抗率が高く，25Wで堆積した膜だけが移動度を測定できた。ドーピング試料に関して，投入電力に対する膜の抵抗率の変化と同様，0.4%Alドーピング試料だけが投入電力に対して移動度が増加し，有意差のある変化を示し，1.3%Al, 1.7%Alドーピング試料はともに低く有意差がなく，投入電力に対しても有意差のある変化を示さない。

Fig. 7bはds=5cmにおける投入電力に対する移動度の変化を示す。大投入電力投入まで堆積するため，ノンドーピング試料300Wまでの変化を示している。ノンドーピング試料は殆ど投入電力に対して移動度の変化がなく，投入電力に依存しないと考えることができる。ドーピング試料に関しては，0.4%Alドーピング試料だけが投入電力とともに移動度が増加するがそれ以上の%Alドーピング試料に対しては有意差がないと考えられる。

投入電力の移動度に与える影響を明確にするなめに，抵抗率の投入電力に対する変化と同様，0.4%Alドーピング試料の投入電力に対する変化をFig. 8に示す。ds=1cmにおける試料の移動度は投入電力の増加とともに増加し，ds=5cmにおける試料の移動度は投入電力の増加とともに増加する。両者は投入電力に対して全く同様な依存を示す。しかしながら，移動度の絶対値はds=1cmの試料がds=5cmにおける試料より2桁程度高い。

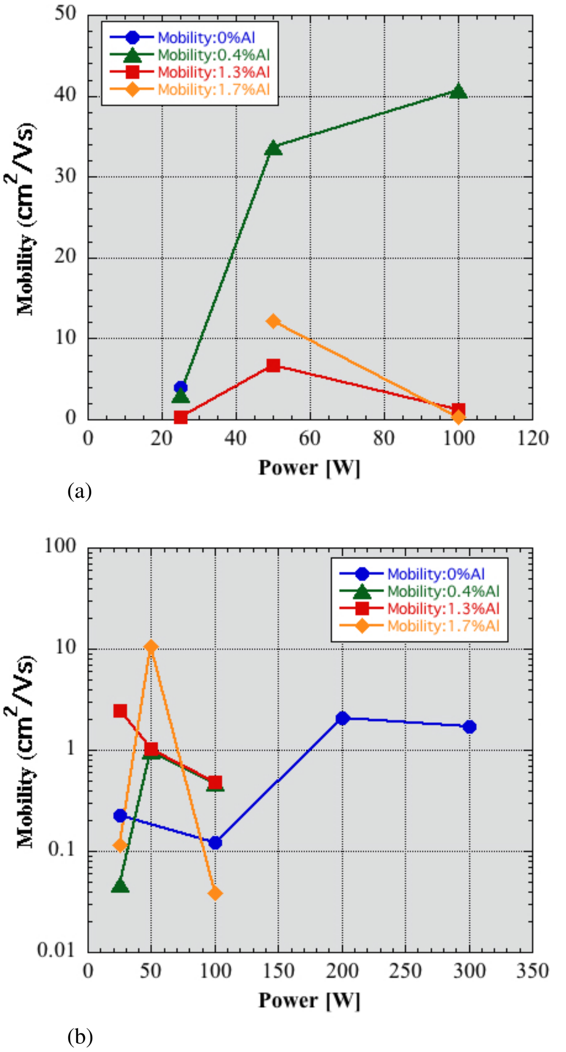


Fig. 7　Changes of the mobility of the film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

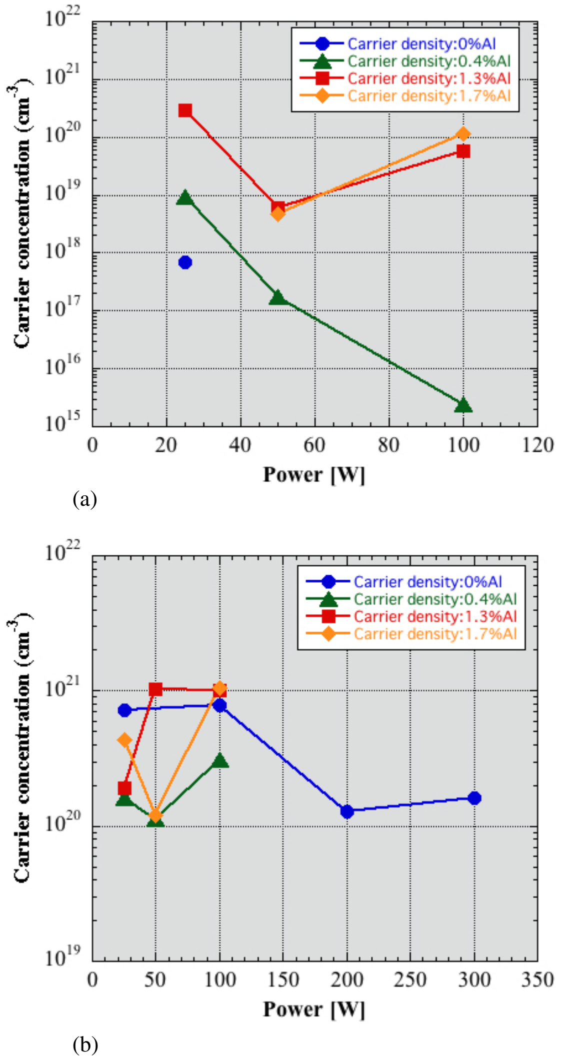


Fig. 9　Changes of the carrier concentration of the film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

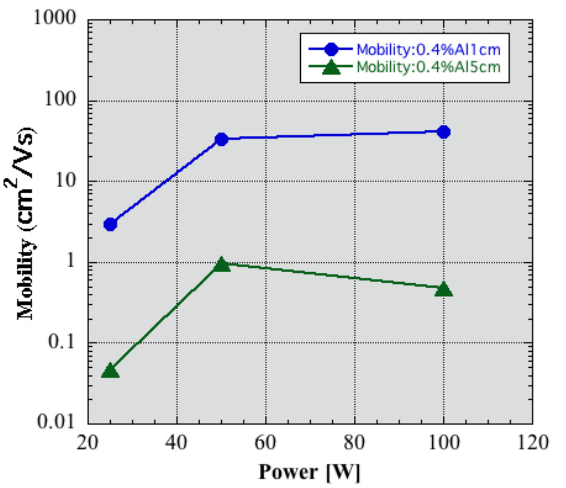


Fig. 8　Changes of the mobility of 0.4% Al-doping film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

3-3-2　キャリア密度

投入電力に対する膜のキャリア密度の変化を Fig. 9 に示す。Fig. 9a は ds=1cm における投入電力に対するキャリア密度の変化を示す。前述の移動度の結果と同様，ノンドーピング試料に関しては投入電力 25W で堆積した膜だけがキャリア密度を測定できた。ドーピング試料に関して，投入電力に対する膜の移動度の変化と同様，0.4%Al ドーピング試料だけが投入電力に対してキャリア密度が減少し，有意差のある変化を示し，1.3%Al，1.7%Al ドーピング試料はともに高く有意差がなく，投入電力に対しても有意差のある変化を示さない。

Fig. 9b は ds=5cm における投入電力に対するキャリア密度の変化を示す。大投入電力投入まで堆積するため，ノンドーピング試料 300W までの変化を示している。ノンドーピング試料は殆ど投入電力に対してキャリア密度の変化がなく，投入電力に依存しないと考え

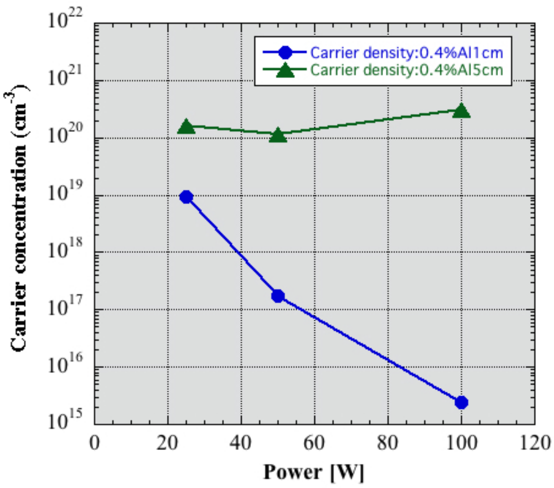


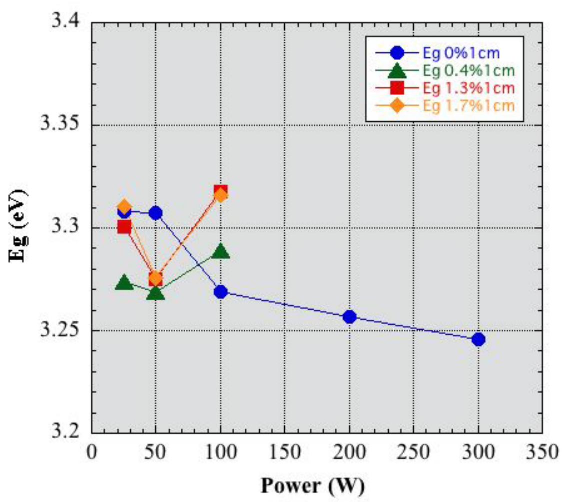
Fig. 10　Changes of the carrier concentration of 0.4% Al-doping film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

ることができる。ドーピング試料に関しては，0.4%Alドーピング試料だけが投入電力とともにキャリア密度が増加するがそれ以上の%Alドーピング試料に対しては有意差がないと考えられる。

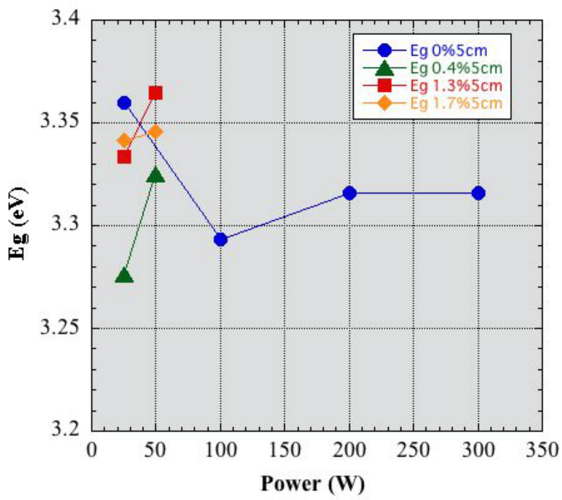
投入電力のキャリア密度に与える影響を明確にするために，移動度の投入電力に対する変化と同様，0.4%Alドーピング試料の投入電力に対する変化をFig. 10に示す。ds=1cmにおける試料のキャリア密度は投入電力の増加とともに減少し，ds=5cmにおける試料のキャリア密度は10^{20}オーダの高い値を示し，投入電力の増加に対して全く変化がない。

3-4　光学的特性

波長に対する光透過特性は今回測定した試料は全ての試料に関して，可視光領域（400nm～700nm）で80%以上の透過率を示した。透過スペクトルの立ち上がり

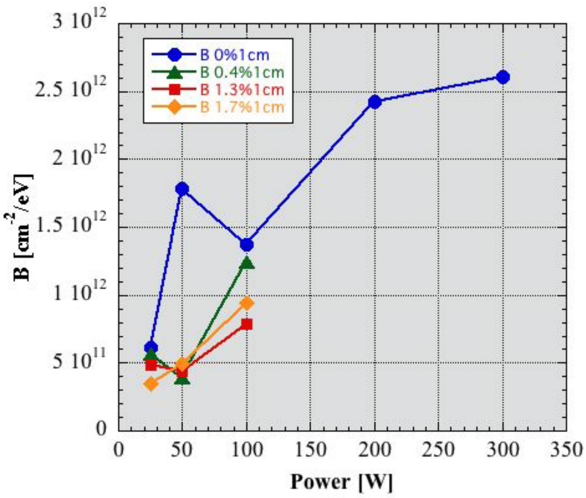


(a)

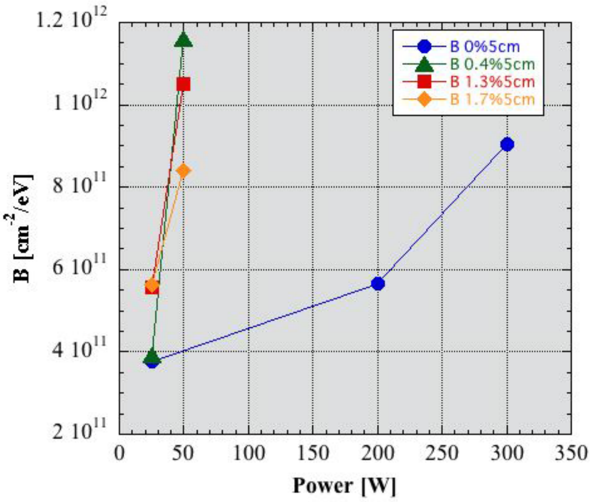


(b)

Fig. 11　Changes of the optical gap of the film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.



(a)



(b)

Fig. 12　Changes of the B-values of the film deposited on the distance from center position of 1cm (a) and 5cm (b), as a function of RF-incident power.

波長も過去の報告と同程度の波長（～380nm）であった。ここでは，それらの透過スペクトルを用いて計算により導いた光バンドギャップ（Eg [eV]）とその導出の過程で導いた立ち上がり直線の傾き（B値）の投入電力の影響をFig. 11とFig. 12にそれぞれ示す。

Fig. 11aに示されるds=1cmにおけるノンドーピング試料のEgは投入電力の増加とともに低下する傾向があり，ドーピング試料のEgは投入電力に対して有意な変化を示さない。Fig. 11bに示されるds=5cmにおけるノンドーピング試料もドーピング試料もEgは投入電力に対する有意な変化示さないが，総じてd=1cmにおける試料より高い値を示す。

Fig. 12aに示されるds=1cmにおける試料は全ての試料が投入電力の増加とともにB値が増加する。またFig. 12bに示されるd=5cmにおける全ての試料のB値は投入電力の増加とともに増加する。しかしながら総じてd=1cmにおける試料のB値より低い値を示す。一般的にB値が大きいとバンドテイルの欠陥密度が小さく結晶性の良いことを示す。よって，投入電力が大きいと結晶性が良くなることを示している。

4. まとめ

高周波スパッタリング法を用いて電子材料としての良質なZnO薄膜を作製するための基礎データを得るため研究を行ってきた。

AOSP（ターゲット：Zn　スパッタリングガス：Ar-O_2）とASP（ターゲット：ZnO　スパッタリングガス：Ar）の2種類のスパッタリング方法を用い，高周波スパッタリングの外的条件であるスパッタリングガス圧力，基板温度，Alドーピング割合，基板設置距離を変化しながら薄膜に与える影響を調べてきた。しかしながら，高周波投入電力の作製膜に与える影響は全く調べていなかった。今回この投入電力の薄膜に与える影響を結晶構造，電気的・光学的特性から調べた結果以下の知見が得られた。

・結晶構造に与える影響として，投入電力が小さいと結晶性が低下する。しかしながら大投入電力では単結晶ZnOが成長するが，逆スパッタリング効果により均一な薄膜は得られない。

・基板の中心に近い膜ほどc軸配向性の強いZnO結晶が得られる。基板の中心から遠い場合，投入電力に依存しない配向性のない結晶粒の小さな多結晶ZnOになる。

・これらの結晶構造の変化により，電気的・光学的特性も影響を受け，基板の中心付近では投入電力が大きくなると結晶性の良くなることからZnO薄膜の移動度が高くる。基板の中心から遠い場合，移動度は投入電力に依存せず低い。

・光学的特性から投入電力の増加とともに，結晶性が向上し，B値が増加しバンド端の局在準位が減少する。

謝辞

X線回折は大同大学のX線回折装置（理学電機社製ATX-G）を使用させていただきましたことに感謝します。さらにX線回折データに関して多くのご指導を頂きました同大学教授・坂　貢　氏に深く感謝します。また，ホール測定装置を利用させて頂きました中部大学電気工学科教授・井戸敏之氏に感謝します。

参考文献

1）清水秀己，岩田　航：愛知教育大学研究報告，芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編．2004，53，pp. 25-33
2）清水秀己，岩田　航：愛知教育大学研究報告，芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編．2008，57，pp. 43-49
3）清水秀己，徳重雄紀：愛知教育大学研究報告，芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編．2010，59，pp. 56-61
4）清水秀己，萩原基文：愛知教育大学研究報告，芸術・保健体育・家政・技術科学・創作編．2011，60，pp. 71-79
5）日本電子株式会社　JEM-2100電子顕微鏡取扱説明書

（2011年9月16日受理）